

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07076671 A**

(43) Date of publication of application: **20.03.95**

(51) Int. Cl.

**C09D183/04**  
**C08K 3/22**  
**C08K 5/092**  
**C08K 5/3445**  
**G02B 1/04**  
**G11B 7/24**

(21) Application number: **03153038**

(22) Date of filing: **25.06.91**

(71) Applicant: **ITO KOGAKU KOGYO KK**

(72) Inventor: **KATO HIROHISA**  
**MURAI YUKIO**

**(54) COATING COMPOUND COMPOSITION FOR  
MOLDED ARTICLE OF OPTICAL PLASTIC**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the sect composition capable of sufficiently protecting a molded article of plastic from light deterioration, etc., without impairing optical functions of main body even in the case of application to an optical molded article of plastic having a high refractive index, comprising a specific composition.

CONSTITUTION: This composition comprises (a) 1 pt.wt. of a hydrolyzate of a silane compound (preferably glycidoxymethyltrimethoxysilane), (B) 0.2-5 pts.wt. of titanium oxide-based complex fine particles prepared by bonding iron oxide to titanium oxide in the weight composition ratio of iron oxide/titanium oxide =0.005-0.15 in an integrated way, having 1-100 $\mu$ m particle diameter, (C) 0.02-0.5 pt.wt. of an (unsaturated) saturated

polycarboxylic acid or its acid anhydride (preferably maleic acid) and (D) 0.01-0.2 pt.wt. of a thermosetting catalyst (preferably 1-cyanoethyl-2-methylimidazole). The composition is preferabl-y mixed with various kinds of additives such as UV rays absorber, silicone-based surfactant, etc., to improve the coating performances.

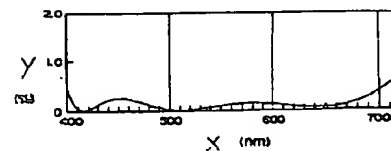
COPYRIGHT: (C)1995,JPO

## (54) OPTICAL COMPONENT

(11) 5-2101 (A) (43) 8.1.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-180530 (22) 26.6.1991  
 (71) KONICA CORP (72) SETSUO TOKUHIRO(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G02B1/10

**PURPOSE:** To provide an optical component which has superior reflection prevention characteristics and high transmissivity characteristics over the entire area of visible light, specially to light in a 400-450nm wavelength range and also has small variation in the accuracy of the surface.

**CONSTITUTION:** A reflection preventive film consisting of a laminate film of five-layered constitution is formed on the surface and the refractive index  $n_i$  and optical film thickness  $n_i d_i$  of an (i)th layer (i: counted from a medium like air to the substrate surface) constituting the laminate film are as mentioned below. Here,  $\lambda_0$  is set wavelength. Namely,  $0.24\lambda_0 \leq n_1 d_1 \leq 0.26\lambda_0$ , and  $1.37 \leq n_1 \leq 1.40$ ;  $0.52\lambda_0 \leq n_2 d_2 \leq 0.56\lambda_0$ , and  $1.90 \leq n_2 \leq 2.30$ ;  $0.10\lambda_0 \leq n_3 d_3 \leq 0.15\lambda_0$ , and  $1.37 \leq n_3 \leq 1.47$ ;  $0.05\lambda_0 \leq n_4 d_4 \leq 0.12\lambda_0$ , and  $1.80 \leq n_4 \leq 2.30$ ; and  $0.08\lambda_0 \leq n_5 d_5 \leq 0.18\lambda_0$ , and  $1.37 \leq n_5 \leq 1.40$ .



X: wavelength (nm), Y: refractive index (%)

## (54) HARD COAT FILM AND BASE MATERIAL WITH HARD COAT FILM

(11) 5-2102 (A) (43) 8.1.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-152098 (22) 25.6.1991  
 (71) CATALYSTS & CHEM IND CO LTD (72) HIROKAZU TANAKA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G02B1/10

**PURPOSE:** To increase a refractive index and to improve transparency, hot water resistance, weatherability, scratching resistance, dyeing property, and adhesion by incorporating specific multi component oxide particles consisting of an iron oxide component and a titanium oxide component and a matrix into the above-mentioned base material.

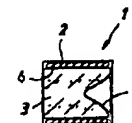
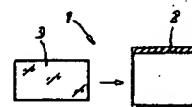
**CONSTITUTION:** The multi component oxide particles of the hard coat film consisting of the matrix and the multi component oxide particles consists of the iron oxide component and the titanium oxide component. The weight ratio  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  when the ratio of the iron oxide component is converted to the ratio of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and the ratio of the titanium oxide component to the ratio of  $\text{TiO}_2$  is specified to a 0.005 to 1.0 range and the average grain size of the multi component oxide particles is specified to a 1 to 100nm range. The multi component oxide consisting of the iron oxide component and the titanium oxide component signifies any of a multi component oxide optically bonded with iron oxide and titanium oxide, a solid soln. consisting of the oxide of iron and titanium, a multi component oxide physically bonded with the iron oxide and the titanium oxide, a mixture composed thereof, and a mixture composed of the simple iron oxide and titanium oxide.

## (54) METHOD FOR MOLDING OPTICAL ELEMENT

(11) 5-2103 (A) (43) 8.1.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-179045 (22) 25.6.1991  
 (71) OLYMPUS OPTICAL CO LTD (72) NOBUYOSHI IWASAKI(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G02B3/00, C03B11/00, G02B6/00

**PURPOSE:** To enable pressure molding while holding the interface of a single fiber in a proper state by heating, softening, and inserting a 2nd columnar optical raw material into the inside of a 1st optical element and pressure-molding the edge face in an axial direction of the 2nd optical raw material.

**CONSTITUTION:** The single fiber 1 consists of a clad 2 and a core 3. The clad 2 is cylindrical and is not deformed, so the clad has the same shape and size as a final shape and final size; and the core 3 is formed into a column having an external diameter smaller than the internal diameter of the clad 2 and its volume is nearly equal to that of the core 3 of the single fiber which is molded. Then only the core 3 is heated above its softening point and then the core 3 is inserted into the clad 2; and they are held between a couple of molds which are arranged opposite each other and the pressure molding is started. In this case, the core 3 is expended radially in the clad 2 and the outer peripheral surface of the core 3 is adhered with the inner peripheral surface of the clad 2 to form the interface 4. At the same time, the molding surface 5 is formed in a desired shape by a couple of molds.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-76671

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT			
C 0 8 K 3/22				
5/092				
5/3445				
G 0 2 B 1/04		7724-2K		

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-153038

(22) 出願日 平成3年(1991)6月25日

(71) 出願人 391007507

伊藤光学工業株式会社

愛知県蒲郡市宮成町3番19号

(72) 発明者 加藤 裕久

愛知県蒲郡市宮成町3番19号 伊藤光学工業株式会社内

(72) 発明者 村井 幸雄

愛知県蒲郡市宮成町3番19号 伊藤光学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 飯田 堅太郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光学プラスチック成形品用塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 高屈折率の光学プラスチック成形品であつても、本体の光学的機能を阻害せず、かつ、プラスチック成形品自体を光劣化等から十分に保護し得る光学プラスチック成形品用塗料組成物を提供することを目的とする。

【構成】 下記必須成分を下記組成で含有することを特徴とする光学プラスチック成形品用塗料組成物

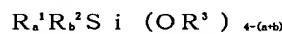
(A) シラン化合物の加水分解物…1重量部、(B) 酸化チタンに酸化鉄が、酸化鉄/酸化チタン=0.005~0.15の重量組成で一体的に結合されてなり、粒径が1~100nmである酸化チタン系複合微粒子…0.2~5重量部、(C) 不飽和もしくは飽和の多価カルボン酸またはそれらの酸無水物…0.02~0.5重量部、

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記必須成分を下記組成で含有することを特徴とする光学プラスチック成形品用塗料組成物。

- (A) シラン化合物の加水分解物… 1 重量部、  
 (B) 酸化チタンに該酸化鉄が、酸化鉄／酸化チタン＝  
 0.005～0.15 の重量組成比で一体的に結合され  
 てなり、粒径が 1～100nm である酸化チタン系複合  
 微粒子… 0.2～5 重量部、  
 (C) 不飽和若しくは飽和の多価カルボン酸またはそれらの  
 酸無水物… 0.02～0.5 重量部、  
 (D) 熱硬化性触媒… 0.01～0.2 重量部。

【請求項 2】 請求項 1 記載の光学プラスチック成形品用  
 塗料組成物において、前記シラン化合物が、  
 一般式：



(式中 R<sup>1</sup> は炭素数 2～8 のエポキシ基を含む有機基、  
 R<sup>2</sup> は炭素数 1～3 の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素  
 基、アリール基、R<sup>3</sup> は炭素数 1～4 のアルキル基、アル  
 コキシアルキル基、もしくは、アシル基である。また  
 a = 1、b = 1 又は 2 である。) で示されるものである  
 ことを特徴とする光学プラスチック成形品用塗料組成  
 物。

【請求項 3】 請求項 1 の光学プラスチック成形品用塗料  
 組成物において、前記酸化チタン系複合微粒子が、酸化  
 チタンに酸化鉄及び酸化けい素が一体的に結合されたも  
 のであり、それらの重量組成比が、酸化鉄／酸化チタン  
 = 0.005～0.15、酸化けい素／(酸化鉄+酸化  
 チタン) = 0.03～0.70 であることを特徴とする  
 光学プラスチック成形品用塗料組成物。

【請求項 4】 請求項 1 記載の光学プラスチック成形品用  
 塗料組成物において、前記酸化チタン系複合微粒子がシ  
 ランカップリング剤で表面改質されたものであることを  
 特徴とする光学プラスチック成形品用塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学プラスチック成形  
 品用塗料組成物に関する。

【0002】 ここで、光学プラスチック成形品とは、眼  
 鏡レンズ、カメラ用レンズ、その他光学部品に使用され  
 るプラスチック成形品を意味する。

【0003】 次に、本明細書における金属酸化物と化学  
 式の対応の一覧を示す。

【0004】 酸化チタン… TiO<sub>2</sub>、酸化鉄… Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、  
 酸化けい素… SiO<sub>2</sub>

なお、以下の説明で配合単位及び組成比は、特に断らな  
 い限り重量基準とする。また、粒径を示す「nm」は、  
 SI 単位の「nm」のことである。

## 【0005】

【従来の技術】 光学プラスチック成形品は、その軽量  
 性、優れた加工性・耐衝撃性などの特性故に、あらゆる

分野における利用が期待されている。しかし、耐擦傷  
 性、耐光性、耐熱性等に劣るため一定の限度がある。硬  
 度、耐擦傷性、耐光性は、屈折率が高い程、低下する傾  
 向にある。

【0006】 これらの問題点を解決するために、ハード  
 コートを光学プラスチック成形品に施すことが一般的に  
 行われている。

【0007】 そして、上記ハードコート用の塗料組成物  
 として、本発明者らは、先に、エポキシ基含有シラン化  
 合物、カルボン酸類、及び硬化剤からなる可溶性の光学  
 プラスチック成形品用塗料組成物を提案し、一部実用化  
 した(特公昭 57-42665 号公報参照)。

## 【0008】

【発明が解決使用とする課題】 しかし、当該塗料組成物  
 を、高屈折率(屈折率 1.6 以上)の光学プラスチック  
 成形品に適用した場合、塗膜の屈折率が 1.50 近辺で  
 あるため、光学的干渉を起し、当該成形品の光学的機能  
 を阻害することが分った。

【0009】 また、光学プラスチック成形品自体の光劣  
 化等により塗膜の密着性に問題が発生し易かった。

【0010】 本発明は、上記にかんがみて、高屈折率の  
 光学プラスチック成形品であっても、本体の光学的機能  
 を阻害せず、かつ、プラスチック成形品自体を光劣化等  
 から十分に保護し得る光学プラスチック成形品用塗料組  
 成物を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を下  
 記構成により解決するものである。

【0012】 下記必須成分を下記組成で含有することを  
 特徴とする光学プラスチック成形品用塗料組成物

- (A) シラン化合物の加水分解物… 1 部、(B) 酸化チタン  
 に酸化鉄が、酸化鉄／酸化チタン＝0.005～0.1  
 5 の重量組成で一体的に結合されてなり、粒径が 1～1  
 00nm である酸化チタン系複合微粒子… 0.2～5  
 部、(C) 不飽和もしくは飽和の多価カルボン酸またはそ  
 れらの酸無水物… 0.02～0.5 部、(D) 熱硬化性触  
 媒… 0.01～0.2 部、

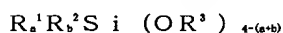
## 【0013】

## 【手段の詳細な説明】

A. シラン化合物の加水分解物：

(1) 上記シラン化合物としては、特に限定されないが、  
 下記一般式で示されるエポキシ基含有シラン化合物を  
 必須成分とすることが望ましい。

## 【0014】 一般式：



(式中 R<sup>1</sup> は炭素数 2～8 のエポキシ基を含む有機基、  
 R<sup>2</sup> は炭素数 1～3 の炭化水素基、ハロゲン炭化水素  
 基、アリール基、R<sup>3</sup> は炭素数 1～4 のアルキル基、アル  
 コキシアルキル基、もしくは、アシル基である。また  
 a = 1、b = 1 又は 2 である。)

シラン化合物の具体例を下記する。

【0015】「グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリプロポキシシラン、グリシドキシメチルトリブトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリプロポキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリブトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリプロポキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリブトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジプロポキシシラン、グリシドキシメチルメチルジブトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジプロポキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジブトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジブトキシシラン。」

(2) 上記以外のシラン化合物としては、下記一般式で示されるテトラアルコキシシランを併用することが望ましい。

【0016】一般式

$\text{Si}(\text{OR}^1)_4$

(式中、 $\text{R}^1$  は、アルキル基、又はアルコキシアルキル基である。)

テトラアルコキシシランの具体例を下記する。

【0017】「テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメチルメトキシシラン、テトラエチルメトキシシラン、テトラプロピルプロポキシシラン、テトラブチルブトキシシラン。」

- 10 (3) 一般式で示されるエポキシ基含有シラン化合物は、耐摩耗性、可染性、耐衝撃性、透明性、耐熱水性、可塑性などを塗膜（ハードコート）に付与し、一般式で示されるテトラアルコキシシランは耐摩耗性を塗膜に付与する。テトラアルコキシシランで示されるシラン化合物は、エポキシ基含有シラン化合物に比べて耐熱水性、可塑性を塗膜に付与しがたい。このため、本発明の塗料組成物は、シラン化合物として、上記エポキシ基含有シラン化合物単独、両者の組み合わせとする。この場合の両シラン化合物の組成比は、前者、1部に対して、  
20 後者は0.1～2部が望ましい。

【0018】(4) シラン化合物の加水分解は、アルコキシ基との純水又は希塩酸水溶液などの酸性水溶液により行う。また、シラン化合物と溶媒を混合した後加水分解を行うことも可能である。

- 【0019】上記、溶媒としては、低級アルコール類、ケトン類、エーテル類、およびトルエン、キシレン及び単官能性のエポキシ類等が挙げられる。さらに、目的に応じて初期縮合物の反応を短時間に進める場合は、50  
50 80℃で5～8h還流する。室温において行う場合は、24～84h放置する。

【0020】B. 酸化チタン系複合微粒子：

(1) 酸化チタン系複合微粒子は、酸化チタンに酸化鉄が一体的に結合されてなるものであり、その配合量は、上記シラン化合物の加水分解物1部に対して0.2～5部（望ましくは0.5～3部）とする。

【0021】当該酸化チタン系複合微粒子が0.2部未満では、塗膜に近紫外線遮断効果の付与することを期待できず、また、5部を超すと塗膜白化、塗膜の耐擦傷性の低下、等の問題点が発生し易い。

- 40 【0022】また当該複合微粒子の粒径は、1～100 $\mu\text{m}$ （望ましくは2～60 $\mu\text{m}$ ）とする。1 $\mu\text{m}$ 未満では、塗膜の耐擦傷性及び屈折率の向上を期待できず、100 $\mu\text{m}$ を超すと塗膜白化の問題点が発生し易い。

【0023】(2) 酸化チタンと酸化鉄との結合態様は、化学的に結合された複合酸化物タイプ、酸化鉄が酸化チタンに均一に溶解されてなる固溶体タイプ、等がある。

- 50 【0024】酸化チタン系複合微粒子は、従来の酸化チタン単独の微粒子に比して高屈折率の特性を損なうことなく光学活性を抑制することができる。従って、塗膜及

び被塗布物（光学プラスチック成形品）双方の近紫外線による劣化作用を低減させることができる。

【0025】酸化チタン系複合微粒子の適性組成比は酸化鉄／酸化チタン＝0.005～0.15（望ましくは0.01～0.7）とする。0.005未満では、塗膜に近紫外遮断作用をほとんど期待できず、このため、光学プラスチック成形品基体、及び塗膜自体の劣化等が促進されて黄変密着不良を起し易い。0.15を越すと塗膜が酸化鉄に基づく着色が起り、光学プラスチック成形品用塗膜としての用途が大幅に制限される。

【0026】なお、この酸化チタン系酸化チタン系複合微粒子には、酸化鉄に加えて、酸化けい素を結合させておくことが、塗料組成物の調製に際して、上記シラン化合物との混和性（Compatibility）が増大するとともに、耐光性も向上する。

【0027】この酸化チタン系複合微粒子の適性組成比は、酸化鉄／酸化チタン＝0.005～1.0（望ましくは、0.01～0.7）、酸化けい素／（酸化チタン＋酸化鉄）＝0.03～0.7（望ましくは0.05～0.5）とする。酸化けい素の組成比が0.005未満においてはシラン化合物との混和性増大効果が期待できず、このため、塗料の可使時間の延長が望めない。逆に0.7を超えると酸化チタンの塗膜の屈折率向上作用が阻害され、高屈折対応が難しくなる。

【0028】(3) 上記酸化チタン系酸化チタン系複合微粒子の製造方法は、例えば、特開平2-178219号に記載されている方法で行う。

【0029】酸化チタン／酸化鉄の組み合わせの場合は、慣用の方法により、水和酸化鉄ゾルと水和酸化チタンゾルを作成し、酸で解膠させた後、過酸化水素を加えて溶解させ、高温にて加水分解させる。

【0030】酸化チタン／酸化鉄／酸化ケイ素の組み合わせの場合は、水和酸化鉄ゾルと水和酸化チタンゾルを作成し、酸で解膠させた後、過酸化水素を加えて溶解させ、さらにケイ酸水溶液を加え、高温にて加水分解させる。

【0031】上記加水分解物は、イオン交換法・逆浸透法・限外ろ過・真空蒸発法により精製処理して微粒子とする。

【0032】(4) なお、上記酸化チタン系複合微粒子は、シランカップリング剤で表面改質して用いることが望ましい。このように酸化チタン系複合微粒子を表面改質することにより、シラン化合物との混和性がさらに向上し、塗膜物性に耐擦傷性向上等の好影響を与える。

【0033】ここで表面改質とは、酸化チタン・酸化鉄・酸化けい素に残存している水酸基をシランカップリング剤でブロックすることにより、複合微粒子の分散性を良好する処理を言う。

【0034】上記シランカップリング剤（表面改質剤）としては、下記のものを例示できる。

【0035】「テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン。」

上記表面改質方法としては、慣用の方法で行うことができる。例えば、上記有機シラン化合物を溶かしたアルコール溶液に浸漬して行う。

【0036】C. 多価カルボン酸類：

- 10 (1) 多価カルボン酸類には、飽和または不飽和の双方を含み、それらの酸無水物も含む。その配合量は、上記シラン化合物の加水分解物1部に対して0.02～0.5部（望ましくは0.05～0.4部）とする。

【0037】多価カルボン酸類は、上記シラン化合物の加水分解後のシラノール基を縮合させる。このため、ポリシロオキサン側の鎖にカルボキシル基が導入され、塗料の染色が可能となり、かつ耐熱性・耐熱水性・耐電防止性・耐摩耗性・表面硬度に優れた塗膜が得られる。また、当該多価カルボン酸類は、後述の熱硬化性触媒の触媒作用を促進させる助触媒的作用を奏する。

- 20 【0038】多価カルボン酸類の配合量が、0.02部未満では、塗膜における耐熱水性、耐摩耗性、表面硬度の改善が期待できず、0.5部を超えると塗膜にしたとき、この多価カルボン酸自体がブルームし、外観を損ねるおそれがある。

【0039】(2) 多価カルボン酸類の具体例を下記する。

【0040】「マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、リンゴ酸、無水リンゴ酸、テトラヒドロフタル酸、無水ナジック酸、クロルマレイン酸、ヘット酸（クロレンド酸）、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸。」これらの中で、マレイン酸、イタコン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸が望ましい。

【0041】D. 熱硬化性触媒：

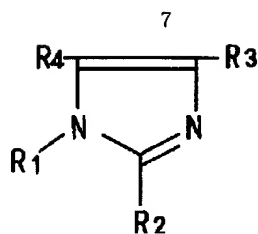
(1) この熱硬化性触媒は、上記シラン化合物中のエポキシ基重合反応とシラノール基縮重合反応の触媒として働き塗膜樹脂の架橋度を高める。

- 40 【0042】この熱硬化性触媒の配合量は、上記シラン化合物1部に対して0.01～0.2部（望ましくは、0.02～0.15部）とする。0.01部未満では、十分な耐熱水性・耐摩耗性・表面硬度を塗膜に付与しがたく、0.2部を超えると、熱硬化性触媒自体がブルームし易く塗膜外観を損ねる。

【0043】(2) 上記熱硬化性触媒としては、例えば、下記的一般式で示されるイミダゾール化合物を使用可能である。

【0044】

【化1】



【0045】(但し、 $R^1$  はH又は炭素数が1～3のシアノアルキル基、 $R^2$  は水素、フェニル基又は炭素数が1～3のアルキル基、 $R^3$  は水素、又は炭素数が1～3のアルキル基、シアノアルキル基、アルコキシアルキル基及びヒドロキシメチル基、 $R^4$  は水素、ヒドロキシメチル基、及び、炭素数が1～3のアルコキシアルキル基である。

【0046】イミダゾール化合物の具体例を下記する。

【0047】「2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-プロピル-4-メチルイミダゾール、2-プロピル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノメチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2, 4-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-プロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジシアノエトキシイミダゾール。」これらの中で、置換基  $R^1$  がシアノアルキル基であるところの1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2, 4-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-プロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジシアノメチルイミダゾールが望ましい。

【0048】上記イミダゾール系触媒の他の熱硬化性触媒としては、ジシアンアミド、下記一般式で示されるアセチルアセトン金属塩、及びライネッケ塩等を挙げることができる。

【0049】

一般式： $M(CH_2COCH_2COCH_3)_n$ 。

(但し、 $M$ は、 $Zn(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Al(III)$ ； $n$ は、 $M$ の価数に相当する数字：2または3)

E. 塗料組成物の調製・塗布：

(1) 本発明の塗料組成物は、塗膜の各性能を改善するために種々の添加剤を配合することが望ましい。

【0050】例えば、被塗布物(光学プラスチック成形品)との密着性、染色性を向上させるための添加剤としては、ポリオレフィン系エポキシ樹脂、ポリグリシジルエステル樹脂、エピクロロヒドリンとビスフェノールAの縮重合物、グリシジルメタクリレート、アクリル共重

合物、等がある。

【0051】また、被塗布物に紫外線が到達するのを阻止するための紫外線吸収材として、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、フェノール系等の紫外線吸収材がある。

【0052】さらに、塗膜の平滑性を向上させるためのレベリング剤として、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤がある。

【0053】(2) 塗布方法としては、刷毛塗り、ロール塗り、スプレー法、スピニング法、浸漬法等通常用いられている方法が可能である。この際、乾燥塗膜厚が、0.5～20m $\mu$ (望ましくは1～7m $\mu$ )となるように塗布する。

【0054】被塗布物の前処理方法としては、酸アルカリ洗剤溶剤による脱脂洗浄、プラズマ処理、超音波洗浄などが挙げられる。

【0055】本発明の塗料組成物の硬化は、加熱処理することにより行う。被塗布物の特性によるが、60～150℃の温度範囲が良好な結果を与え、特に、80～100℃が望ましい。また、加熱は2～3h以上かけることが良好な結果を与える。

【0056】(3) 本発明の塗料組成物を適用可能な被塗布物(光学プラスチック成形品)のプラスチック材料としては、ポリメチルメタリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリチオウレタン、脂肪族アリルカーボネート、芳香族アリルカーボネート、等を挙げることができる。

【0057】

【発明の作用・効果】本発明は光学プラスチック成形品用塗料組成物は、上記のような構成により、被塗布物(プラスチック成形品)に塗布して硬化させることにより、高屈折率の光学プラスチック成形品であっても、当該プラスチック成形品の光学的機能を阻害せず、かつ、プラスチック成形品を光劣化等から十分に保護し得る。

【0058】即ち、本発明は光学プラスチック成形品塗料組成物は、従来の同種の塗料組成物に比較し、骨格となる有機ケイ素化合物と特殊な酸化チタン系複合微粒子に反応性の良な多価カルボン酸及びその無水物と硬化剤の組み合わせにより、耐候性、耐衝撃性、金属蒸着膜との密着性、透明性、耐熱性、耐熱水性、可染性、耐摩耗性、耐薬品性、可塑性を塗膜に付与し、光学用プラスチック成形品の屈折率に対応した塗膜を提供可能となる。

【0059】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明する。本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。

【0060】A. 各実施例に使用した被塗布物及び硬化剤は下記のとおりである。

【0061】(i) 各実施例の被塗布物  
実施例1～3 比較例1～3：ポリカーボネート成形

品（ジェネラルエレクトリック社製、「レクサン」）を使用した。

【0062】実施例4～10、比較例4～6、7・

9：プラスチック組成物（モノマー組成：ジフェイン酸ジアリル90部、ウレタンアクリレート10部（新中村工業（株）製「NKU-200AX」）、ジイソプロルパーオキシジカーボネート4部）で成型したメガネ用レンズ（80mmφ、中心厚2mm、度数：-2.00D）を使用した。

【0063】(ii)硬化剤

各実施例において下記符号によって示す。

【0064】IM-4：2-エチル-4-メチルイミダゾール

IM-8：2-フェニル-4-メチルイミダゾール

IM-12：1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール

B. 塗膜の各性能試験は次のように行なった。試験結果は、表1（実施例1～3、比較例1～3）及び表2（実施例4～10、比較例4～8）にそれぞれ示す。

【0065】(i)耐摩耗性試験

#0000のスチールウールに表面をこすり次の様に判定した。

【0066】A ほとんど傷が付かない。

【0067】B 少しの傷が付く。

【0068】C 多くの傷が付く。

【0069】(ii)表面硬度試験

JISK-5400に従い、鉛筆引掻き試験機（荷重1kg）により測定し、傷の付かない最高の鉛筆硬度を表示した。

【0070】(iii)外観

干涉縞の有無について

背景を黒くした中に蛍光灯（3波長形昼白色）〔商品名；ルピカエース15W；三菱電機（株）製〕を置き蛍光灯を対象物表面で反射させ対象物表面にできる光干渉色（虹模様）の有無により判定した。

【0071】A 光干渉色が認められない。

【0072】B 微に光干渉色が認められる。

【0073】C はっきりと光干渉色が認められる。

【0074】曇りの有無について

上記条件にて蛍光灯を対象物に透過させ対象物の曇りの有無により判定した。

【0075】(iv)密着性試験

JISD-0202に従い、升目100個を作り、セロハン粘着テープにより剥離試験を3回行ない、残った升目の数で示す。

【0076】(v)耐熱水性試験

100℃の沸騰水に1h浸漬し、外観及び塗膜の密着性等により判定。

【0077】(vi)耐侯性試験

促進耐侯性試験（スガ試験（株）製「サンシャインスー

パーロングライフウェザーメーター」）で400h暴露し、外観等の異常の有無にて判定した。

【0078】(vii)染色性試験

90℃の熱水100部に染料（三菱化成工業（株）製「ダイアニックスブラウン2B-FS」）0.4部と界面活性剤（日本染化工業（株）製「GNK-01」）0.4部を添加し、攪拌後、対象物を5min浸漬し、550nmの減光率を測定した。なお、減光率は視感透過率計（UJIKODEN社製「Core、SMS-1」）にて測定した。

【0079】■ 減光率30%以上

△ 減光率20%以上30%未満

× 減光率20%未満

<実施例1～3>

(1) シラン化合物の加水分解物の調製

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン125部とテトラエトキシシラン110部に0.01N、HCl水溶液54部を添加し、攪拌機により60rpmで1h攪拌する。その後、希釈剤としてメチルアルコール92部、メチルエチルケトン200部を添加して、さらに1h攪拌した後、室温に保って24h放置した。以下、この加水分解物を「HG-40」と呼ぶ。

【0080】(2) 塗料組成物の調製

HG-40 290部に酸化チタン系複合微粒子「オプトレイク-1130F」触媒化成工業社製（TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=98/2、粒径15μm、固形分濃度30%、分散溶媒：メチルアルコール、表面改質剤：テトラエトキシシラン）45部を添加攪拌する。その後、イタコン酸12部を添加して120rpmで1h攪拌溶解させ、硬化剤として表1に示されるイミダゾール化合物をそれぞれ4部添加して2h攪拌し、塗料組成物とした。

【0081】(3) 被塗布物の前処理

被塗布物を、アルカリ洗浄剤（白水ヘンケル工業社製「シリロンHS」）0.05%、温度50℃の温浴中に3分間浸漬後、引き上げて水洗し、オープン乾燥した。

【0082】(4) 塗膜の形成

上記前処理を行った各被塗布物に、各塗料組成物を、浸漬法（引き上げ速度70mm/min）により塗布し、硬化（条件：100℃×2h）させて、PC表面に塗膜を形成した。

【0083】<実施例4～6>

(1) シラン化合物の加水分解物の調製

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン200部とテトラエトキシシラン35部とメチルアルコール92部に0.01N、HCl54部を添加し、攪拌機により60rpmで2h攪拌した。その後、希釈剤としてイソプロピルアルコール200部を添加し、さらに2h攪拌した後、24h室温放置した。以下、この加水分解物を「HG-41」と呼ぶ。

【0084】(2) 塗料組成物の調製

10

20

30

40

50



HG-41 290部に酸化チタン系複合微粒子「オプトレイク-1130F-1」触媒化成工業社製 ( $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=95/5$ 、 $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3)=10/90$ 、粒径 $15\mu\text{m}$ 、固形分濃度30%、分散溶媒：メチルアルコール、表面改質剤：ビニルトリエトキシシラン) 95部を添加・攪拌後、表2に示される多価カルボン酸類をそれぞれ12部を添加溶解させた。その後、アセチルアセトン亜鉛5部を添加し、レベリング剤(住友3M製「フロラードFC-430」)0.5部を添加し、塗料組成物とした。

#### 【0085】(3) 被塗布物の前処理

被塗布物の前処理は、苛性ソーダ水溶液(10%温度50℃)に10分間浸漬後、5分間水洗いし、更に純水に3min浸漬後、オープン乾燥した。

#### 【0086】(4) 塗膜の形成

上記前処理を行った各被塗布物に、各塗料組成物を、浸漬法(液下げ速度 $90\text{mm}/\text{min}$ )により塗布し、硬化(条件： $100^\circ\text{C}\times 2\text{h}$ )させて、被塗布物表面に塗膜を形成した。

【0087】<実施例7>HG-40 290部に酸化チタン系複合微粒子「オプトレイク-1130F-2」触媒化成工業社製 ( $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=98/2$ 、 $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3)=10/90$ 、粒径： $20\mu\text{m}$ 、固形分濃度30%、分散溶媒：メチルアルコール、表面改質剤： $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン) 90部を添加攪拌後、無水トリメリット酸10部を添加溶解させた後、ジシアンジアミド5部を添加し、レベリング剤(日本ユニカ工業社製「SILWET L-77」)2部を添加して塗料組成物とした。なお、被塗布物の前処理及び塗膜形成は、実施例4

【0088】<実施例8>実施例7で調製したメガネレンズを、真空蒸着法によりレンズ表面側から $\text{SiO}_2\lambda/4$ 、 $\text{ZrO}_2\lambda/4$ 、 $\text{SiO}_2\lambda/4$ 、 $\text{ZrO}_2\lambda/4$ 、 $\text{SiO}_2\lambda/4$ 、 $\text{ZrO}_2\lambda/4$ 、 $\text{SiO}_2\lambda/2$ 、( $\lambda=520\text{nm}$ ) からの光学設計により蒸着を行った。

【0089】<実施例9>実施例7中の無水トリメリット酸10部をイタコン酸12部に変える以外は、実施例7と同様に行った。

【0090】<実施例10>実施例9で得られたメガネレンズを真空蒸着法によりレンズ表面側から $\text{SiO}_2\lambda/4$ 、 $\text{ZrO}_2\lambda/4$ 、 $\text{SiO}_2+\text{ZrO}_2\lambda/4$ 、 $\text{SiO}_2\lambda/8$ 、( $\lambda=520\text{nm}$ ) からの光学設計により蒸着を行った。

【0091】[比較例] 実施例中の酸化チタン系複合微粒子が塗膜の膜性能改良に起因しているか、酸化チタン系複合微粒子(酸化チタンと酸化鉄及び酸化チタンと酸化鉄と酸化ケイ素)を酸化チタン微粒子に変えて膜性能を見る。

【0092】<比較例1~3>実施例1~3中において、酸化チタン系複合微粒子-1を、酸化チタン微粒子「サンベール 11-1530」触媒化成工業社製 ( $\text{TiO}_2$  固形分濃度30%、粒径 $15\mu\text{m}$ 、分散溶媒：メチルアルコール、表面改質剤：テトラエトキシシラン) に変える以外は、同様に行った。

【0093】<比較例4~7、9>実施例4~7、9中において、酸化チタン系複合微粒子-2・3を比較例1~3と同様の酸化チタン微粒子に変える以外は、同様に行った。

#### 【0094】

【表1】

項目 No.	外 観		密着性	耐熱 水性	耐候性	染色性
	(1)	(2)				
1	A	良好	100/100	良好	良好	○
2	A	良好	100/100	良好	良好	○
3	A	良好	100/100	良好	良好	△
1	A	良好	100/100	良好	黄変、膜剥れ	○
2	A	良好	100/100	良好	黄変、膜剥れ	○
3	A	少し曇り有り	100/100	膜剥れ	黄変、膜剥れ	△

#### 【0095】

【表2】

項目 №	カルボン酸	耐摩 耗性	表面 硬度	外 観		密着性	耐熱 水性	耐侯性	染色性
				(1)	(2)				
4	無水トリメリット酸	B	4H	A	少し曇り有り	100/100	良好	良好	△
5	リンゴ酸	A	4H	A	良好	100/100	良好	良好	○
6	マレイン酸	A	4H	A	良好	100/100	良好	良好	○
7	無水トリメリット酸	A	4H	A	良好	100/100	良好	良好	○
8	無水トリメリット酸	A	4H	A	良好	100/100	※1)	良好	※2)
9	イタコン酸	A	4H	A	良好	100/100	良好	良好	○
10	イタコン酸	A	4H	A	良好	100/100	※1)	良好	※2)
4	無水トリメリット酸	B	4H	A	少し曇り有り	100/100	膜剥れ	黄変, 膜剥れ	△
5	リンゴ酸	B	4H	A	良好	100/100	良好	黄変, 膜剥れ	○
6	マレイン酸	B	4H	A	良好	100/100	良好	黄変, 膜剥れ	○
7	無水トリメリット酸	B	4H	A	良好	100/100	良好	黄変, 膜剥れ	○
9	イタコン酸	B	4H	A	良好	100/100	良好	黄変, 膜剥れ	○

【0096】注\*(1) 耐熱水性試験行わず。蒸着膜自体、耐熱水性(100℃×1h)試験において耐久性がないため。

\*【0097】\*(2) 染色性試験行わず。蒸着膜自体、染色不可であるため。

\* 40

【手続補正書】

【提出日】平成4年6月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】 酸化チタン系複合微粒子の適性組成

※50

※比は酸化鉄/酸化チタン: 0.005~0.15 (望ましくは0.01~0.7) とする。0.005未満では、酸化チタンの光学活性をほとんど抑制できない。このため、光学プラスチック成形品基体、及び塗膜自体の劣化等が促進されて黄変密着不良を起し易い。0.15を越すと塗膜が酸化鉄に基づく着色が起り、光学プラスチック成形品用塗膜としての用途が大幅に制限される。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】 (3) 上記酸化チタン系微粒子の製造方法は、例えば、特開平 2 - 1 7 8 2 1 9 号公報に記載されている方法で行なう。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】 酸化チタン／酸化鉄／酸化ケイ素の組み合わせの場合は、水和酸化鉄ゾルと水和酸化チタンゾルを作成し、酸で解膠させた後、過酸化水素を加えて溶解させ、さらにケイ酸分散液を加え、高温にて加水分解させる。上記ケイ酸分散液は、例えば、アルカリケイ酸水溶液を脱アルカリすることにより調製される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】 上記加水分解物は、微粒子の分散液である。この微粒子分散液は、イオン交換法・逆浸透法・限外ろ過・真空蒸発法により精製処理することが望ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】 実施例 4 ~ 10、比較例 4 ~ 6、7・9：プラスチック組成物（モノマー組成：ジブエン酸ジアリル 90 部、ウレタンアクリレート 10 部（新中村工業（株）製「NKU-200AX」）、ジイソプロルパーオキシジカーボネート 4 部）で注型成形したメガネ用レンズ（80 mm φ、中心厚 2 mm、度数：-2.0 OD）を使用した。

【手続補正 1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】削除

## 【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 1 月 28 日

【手続補正 1】

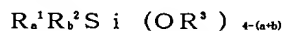
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 2】 請求項 1 記載の光学プラスチック成形品用塗料組成物において、前記シラン化合物が、一般式：



（式中  $R^1$  は炭素数 2 ~ 8 のエポキシ基を含む有機基、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基、ハロゲン炭化水素基、アリール基、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルコキシアルキル基、もしくは、アシル基である。また  $a = 1$ 、 $b = 0, 1$  又は 2 である。）で示されるものであることを特徴とする光学プラスチック成形品用塗料組成物。

【手続補正 2】

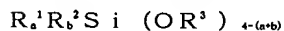
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】一般式：



（式中  $R^1$  は炭素数 2 ~ 8 のエポキシ基を含む有機基、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 3 の炭化水素基、ハロゲン炭化水素基、アリール基、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アルコキシアルキル基、もしくは、アシル基である。また、 $a = 1$ 、 $b = 0, 1$  又は 2 である。）シラン化合物の具体例を下記する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】なお、この酸化チタン系複合微粒子には、酸化鉄に加えて、酸化けい素を結合させておくことが、塗料組成物の調製に際して、上記シラン化合物との混和性 (Compatibility) が增大するとともに、耐光性も向上する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】この酸化チタン系複合微粒子の適性組成比は、酸化鉄／酸化チタン = 0.005 ~ 1.0（望ましくは、0.01 ~ 0.7）、酸化けい素／（酸化チタン

+酸化鉄) = 0.03~0.7 (望ましくは0.05~0.5) とする。酸化けい素の組成比が 0.03 未満においてはシラン化合物との混和性増大効果が期待でき

ず、このため、塗料の可使時間の延長が望めない。逆に0.7を超えると酸化チタンの塗膜の屈折率向上作用が阻害され、高屈折対応が難しくなる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 2 6	7215-5D		